

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Process for the manufacture of 3-acyl-2-alkyl- and 3-acyl-2-aryl-1,3,2-benzoxazaphospholanes

Patent Number: US4263231

Publication date: 1981-04-21

Inventor(s): FELCHT UTZ-HELLMUTH

Applicant(s): HOECHST AG

Requested Patent: EP0006220, B1

Application Number: US19790049298 19790618

Priority Number(s): DE19782826622 19780619

IPC Classification: C07F9/24

EC Classification: C07F9/6584A1

Equivalents: CA1117964, DE2826622, JP55002679

Abstract

3-Acyl-2-alkyl- and 3-acyl-2-aryl-1,3,2-benzoxazaphospholanes are prepared by reacting dichlorophosphanes, 2-N-acylaminophenols and organic nitrogen bases binding hydrogen chloride in a molar proportion of about 1:1>/=2 in an inert solvent in a one stage process without isolation of an intermediate product. The compounds obtained are, for the most part, novel and are used for the manufacture of alkyl- and aryl-1-oxophospholanes, which are used as catalysts for the production of rigid polyurethane foams.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 006 220
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 79101916.9

⑭ Int. Cl. 2: **C 07 F 9/65**

⑯ Anmeldetag: 13.06.79

⑮ Priorität: 19.06.78 DE 2826622

⑯ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230
Frankfurt/Main 80 (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.01.80
Patentblatt 80/1

⑯ Erfinder: Feicht, Utz-Hellmuth, Dr., Kaiserstrasse 99,
D-6793 Bruchmühlbach (DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT NL

⑯ Verfahren zur Herstellung von 3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1,3,2-benzoxazaphospholanan sowie einige spezielle
dieser Verbindungen.

⑯ 3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1,3,2-benzoxazaphospholane werden hergestellt durch Umsetzung von Dichlorphosphanan, 2-N-Acylaminophenolen und chlorwasserstoffbindenden organischen Stickstoffbasen im Molverhältnis etwa 1:1:≥ 2 in einem inerten Lösungsmittel ohne Isolierung einer Zwischenstufe im Einstufenverfahren. Die Produkte, welche grossenteils neue Verbindungen sind, sind Zwischenprodukte für die Herstellung von Alkyl- und Aryl-1-oxophospholanan, die ihrerseits Katalysatoren für die Herstellung von Polyurethan-Hartschäumen sind.

A1

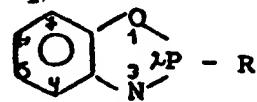
EP 0 006 220

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 124

Dr. ME/wö

Verfahren zur Herstellung von 3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1.3.2-benzoxazaphospholalen sowie einige spezielle
dieser Verbindungen

3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1.3.2-benzoxazaphospholane
 sind Verbindungen der Formel

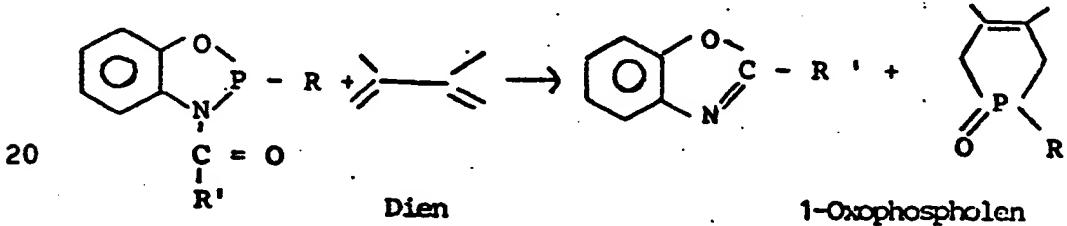


5

$$\begin{matrix} & \\ C & = & O \\ & \\ & & R' \end{matrix}$$

in welcher die Reste R und R', welche gleich oder verschieden sein können, organische Reste sind und ggf. auch der
 10 Benzolkern noch substituiert sein kann.

Die Verbindungen sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Alkyl- bzw. Aryl-1-oxophospholenen M. und A. Pudovik, Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim 964 (1975); der Weg zu diesen Oxophospholenen lässt sich durch folgende schematische Formelgleichung wiedergeben:



20

$$\begin{matrix} & \\ C & = & O \\ & \\ & & R' \end{matrix}$$

Dien

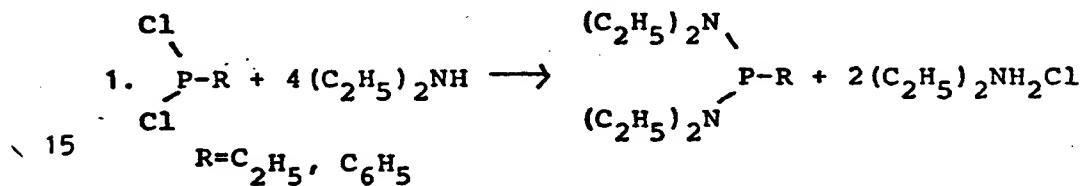
1-Oxophospholen

Die Alkyl- und Aryl-1-oxophospholene sind ihrerseits u.a. Katalysatoren für die Herstellung von technisch hochwertigen und wirtschaftlich bedeutenden Polyurethan-Hartschäumen (siehe z.B. DE-OS 26 06 682, DE-AS 20 36 173 und US-PS 3 855 186).

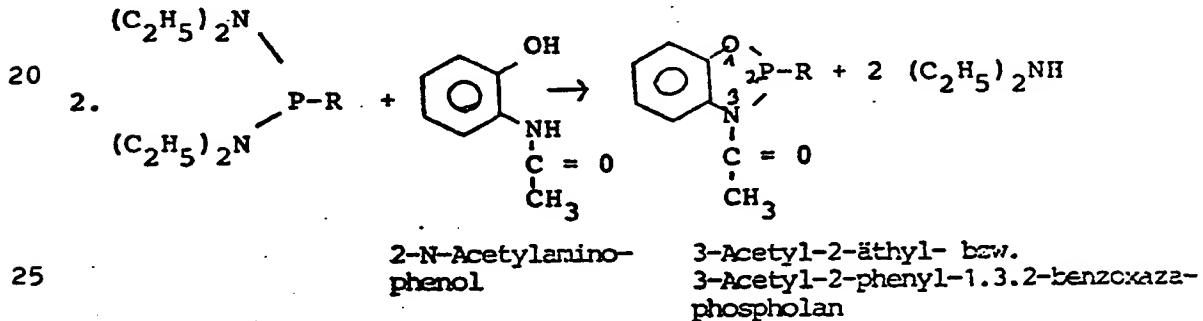
An 3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1.3.2-benzoxazaphospholalen sind allerdings bisher lediglich zwei konkrete Verbindungen bekannt, nämlich 3-Acetyl-2-äthyl- und 3-Acetyl-2-phenyl-1.3.2-benzoxazaphospholan M. und A. Pudovik et

- 2 -

al., Zh. Obsh. Khim. 44, 1020 (1974) 7. Ihre Herstellung erfolgt ausgehend von Äthyl- bzw. Phenyl dichlorphosphoran, 2-N-Acetylaminophenol und chlorwasserstoffbindenden organischen Stickstoffbasen (in einem inerten Lösungsmittel) in 5 einer Zweistufenreaktion, wobei in der ersten Stufe aus Dichlorphosphoran und Diäthylamin zunächst das entsprechende Phosphonigsäurediamid hergestellt und isoliert, und in der zweiten Stufe dann dieses Phosphonigsäurediamid mit 2-N-Acetylaminophenol zu dem entsprechenden Benzoxaphospholan 10 umgesetzt wird. Die zwei Stufen dieser Reaktion lassen sich durch folgende Formelgleichungen wiedergeben:



Dichlorphosphoran Diäthylamin Phosphonigsäurediamid



Für die technische Durchführung ist dieses Zweistufenverfahren zur Herstellung von Benzoxazaphospholalen jedoch aufwendig und nicht genügend wirtschaftlich, zumal in der 30 wesentlichen zweiten Stufe nur Ausbeuten von etwa 55 bis 64 % d.Th. erreicht werden.

Es war daher wünschenswert und bestand die Aufgabe, ein einfacheres und wirtschaftlicheres verbessertes Verfahren 35 zu schaffen, welches sich außer auf die Herstellung der bekannten 3-Acetyl-2-äthyl- und 3-Acetyl-2-phenyl-1.3.2-benzoxazaphospholane auch auf die Herstellung anderer und neuer Benzoxaphospholane anwenden lässt.

Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, daß man Dichlorphosphane mit 2-N-Acylaminophenolen in Gegenwart von chlorwasserstoffbindenden organischen Stickstoffbasen in einem inerten Lösungsmittel ohne Isolierung 5 eines Zwischenprodukts im Einstufenverfahren umsetzt.

Erfindungsgegenstand ist somit ein Verfahren zur Herstellung von 3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1.3.2-benzoxazaphospholanen, ausgehend von Dichlorphosphanen, 2-N-Acylaminophenolen und chlorwasserstoffbindenden organischen Stickstoffbasen in einem inerten Lösungsmittel; 10 das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dichlorphosphane, 2-N-Acylaminophenole und chlorwasserstoffbindende organische Stickstoffbasen im Molverhältnis etwa 1 : 1 : 15 ≥ 2 in einem inerten Lösungsmittel ohne Isolierung eines Zwischenprodukts im Einstufenverfahren umsetzt.

Das Gelingen dieser Umsetzung ohne Isolierung eines Zwischenproduktes in einer Stufe war außerordentlich überraschend, da normalerweise Carbonsäureamide, wie die 2-N-Acylaminophenole nur unter drastischen Bedingungen durch 20 ein Säurechlorid am N-Atom (zweit-) acyliert werden können.

Es war weiterhin überraschend, daß bei dem erfindungsgemäß 25 Ben Einstufenverfahren außerordentlich hohe bis nahezu quantitative Ausbeuten an den gewünschten Benzoxazaphospholanen erhalten werden, da die Ausbeuten nach dem bekannten Zweistufenverfahren des Standes der Technik erheblich niedriger liegen. Während z.B. bei der Umsetzung von Phenyl- 30 dichlorphosphan mit 2-N-Acetylaminophenol und Triäthylamin auf die erfindungsgemäßen Einstufen-Verfahrensweise 3-Acetyl-2-phenyl-1.3.2-benzoxazaphospholan in einer Ausbeute von 99,6 % entsteht, beträgt die Ausbeute an diesem Produkt bei der Umsetzung von Phosphonigsäure-bis-diäthylamid mit 35 2-N-Acetylaminophenol nur 52 % d.Th. Der Ausbeutevergleich würde noch günstiger für das erfindungsgemäße Verfahren ausfallen, wenn man beim Zweistufenverfahren des Standes

- 4 -

der Technik auch noch die Ausbeute der ersten Stufe miteinbeziehen würde.

Als Dichlorphosphane können für das erfindungsgemäße Ver-

fahren im Prinzip alle möglichen Organo-dichlorphosphane

5 verwendet werden; bevorzugt ist jedoch der Einsatz solcher Dichlorphosphane der Formel (I)

10



in welcher $\text{R}_2 = (\text{C}_1\text{-C}_{12})-$, vorz. $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, ggf. sub-

stituiert durch Cl und/oder Br,

Cyclopentyl, Cyclohexyl) ggf. substituiert

15

Phenyl, Naphthyl) durch Cl, Br, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl und/oder) $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy

20

Beispielhafte Dichlorphosphane I sind: Methyldichlorphos-
phan, Äthyldichlorphosphan, Butyldichlorphosphan, Chlorme-
thyldichlorphosphan, Phenyldichlorphosphan, Naphthyldi-
chlorphosphan, etc. Sie sind nach bekannten Verfahren
zugänglich / K. Sasse in Houben-Weyl, Methoden er

org. Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Bd. 12/1, S.

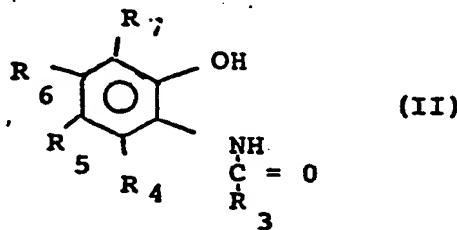
25

302 ff_7.

Besonders bevorzugt sind Methyldichlorphosphan, Äthyldi-
chlorphosphan und Phenyldichlorphosphan.

30

Als 2-N-Acylaminophenole kommen im Prinzip alle Verbindun-
gen mit dem 2-N-Acylaminophenolgrundgerüst in Frage; be-
vorzugt sind aber Verbindungen der Formel II



worin $R_3 = H$,

(C₁-C₁₂)-, vorz. (C₁-C₄)-Alkyl, ggf. substituiert durch Cl und/oder Br,

$R_4 - R_7$ = unabhängig voneinander H,

(C₁-C₄)-Alkyl,

10 (C₁-C₄)-Alkoxy,
Cl, Br.

Als konkrete N-Acylaminophenole II kommen Verbindungen in Betracht, wie z.B.: 2-N-Acetylaminophenol, 2-N-Propionylaminophenol, 2-N-Butanoylaminophenol, 2-N-Benzoylaminophenol, 2-N-Acetylamino-3-chlorphenol, 2-N-Acetylamino-4-chlorphenol, 2-N-Acetylamino-5-chlorphenol, 2-N-Acetylamino-6-chlorphenol oder die entsprechenden Bromderivate, 3-N-Acetamino-4-oxy-toluol, 4-N-Acetylamino-3-oxy-toluol, 5-N-Acetylamino-4-oxy-1,2-xylol, 2-N-Acetamino-4-methoxyphenol etc. Die N-Acylaminophenole werden nach bekannten Methoden durch Acylierung aus den betreffenden Carbonsäureanhydriden und den freien Anilinen dargestellt /^{s.} z.B. Fierz-David u. Kuster, Helv. Chim. Acta 22, 82 (1939) oder auch L. Raiford u.C. Greider, J.Am.Chem.Soc. 46, 432 (1924) 7.

Als chlorwasserstoffbindende organische Stickstoffbasen finden vor allem primäre, sekundäre und tertiäre Amine, insbesondere solche mit 1 - 12 C-Atomen im Molekül Verwendung. Solche Amine sind z.B. Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, Diäthylamin, Dimethylamin, N-Methylanilin, Piperidin, Dicyclohexylamin, Methylamin, Äthylamin, Propyl-

35 amin, Butylamin, Cyclohexylamin und Anilin.
Brauchbare und gegenüber den Ausgangs- und Endverbindungen
inerte Lösungsmittel sind aliphatische und aromatische
Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche mit 5 - 8 C-Atomen.

wie z.B. Heptan, Hexan, Pentan oder Benzingemische mit (C_5 - C_8)-Aliphaten, Xylol, Toluol, Benzol etc. Es finden auch chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff sowie Di- oder Tri-

5 chloräthan Verwendung. Auch indifferente Äther wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Diisopropyläther oder Diäthyläther sind verwendbar.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem relativ breiten Temperaturbereich durchgeführt werden. Allgemein wird im Temperaturbereich von etwa -50° bis $+150^\circ\text{C}$, vorwiegend zwischen etwa $+20^\circ$ und $+90^\circ\text{C}$ gearbeitet. Die Reaktionsdauer liegt zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden, im allgemeinen bei etwa 30-60 Minuten.

15 Das Verfahren wird zweckmäßig unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgase kommen vor allem in Frage: Stickstoff, Kohlendioxid und Argon.

20 Das Verhältnis von Lösungsmittel zur Summe der Reaktionspartner kann in einem relativ weiten Bereich variiert werden. Allgemein wird ein Gewichtsverhältnis von etwa 2:1 bis etwa 10:1 (Lösungsmittel:Summe der Reaktionspartner), bevorzugt ein Verhältnis von etwa 3:1 bis etwa 6:1 und besonders bevorzugt ein Verhältnis von etwa 4:1 verwendet.

25 Im allgemeinen wird derartig gearbeitet, daß die Reaktionspartner gemischt und gemeinsam erhitzt werden, oder einer der Reaktionspartner, bevorzugt das Dichlorphosphoran, zur Lösung bzw. Aufschämmung des 2-N-Acylaminophenols in dem betreffenden Lösungsmittel-Basengemisch zugetropft werden. Die auftretende Reaktionswärme wird im allgemeinen ohne Außenkühlung zur Erwärmung der Reaktionsmischung ausgenutzt, wodurch die Nachheizzeit zur Vervollständigung der Umsetzung verkürzt wird.

Bei der Reaktion ist es zweckmäßig, die beiden Reaktionspartner Organodichlorphosphoran und 2-N-Acylaminophenol im

- 7 -

Molverhältnis von etwa 1:1 einzusetzen. Die chlorwasserstoffbindende Stickstoffbase wird im allgemeinen in Mengen von etwa 2 Mol pro Mol Dichlorphosphoran eingesetzt, jedoch kann die Base auch im Überschuß vorliegen.

5

Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt durch Abtrennung des Hydrochlorid-Niederschlages durch Filtration mit oder ohne Druck oder durch Zentrifugieren.

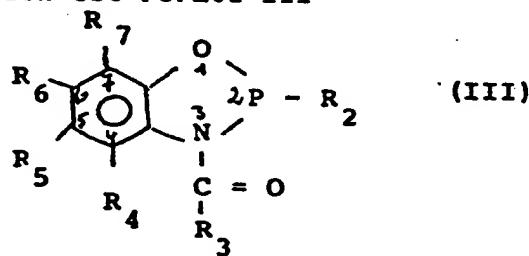
10 Nach Abtrennung des Salzniederschlages wird die das Reaktionsprodukt enthaltende Lösung durch Destillation bei Normal- oder verminderterem Druck vom Lösungsmittel befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei verminderterem Druck kristallisieren die 3-N-Acyl-2-alkyl(aryl)-1.3.2-benzoxazaphospholane in reiner Form aus. Eine weitere Reinigung der anfallenden Reaktionsprodukte ist an sich nicht erforderlich, kann aber - wenn es erwünscht ist - nach bekannten Methoden, z.B. Destillation unter verminderterem Druck oder Umkristallisation, durchgeführt werden.

15

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Benzoxazaphospholane sind größtenteils neue Verbindungen und daher ebenfalls Erfindungsgegenstand. Die neuen Verbindungen besitzen die Formel III

25



30

worin R₂-R₇ die bei den Formel I und II genannten Bedeutungen besitzen mit Ausnahme der Fälle

a) R₂ = C₂H₅ und b) R₂ = C₆H₅
 R₃ = CH₃ R₃ = CH₃
 35 R₄-R₇ = H R₄-R₇ = H.

Bevorzugte 3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1.3.2-Benzoxazaphospholane sind diejenigen Verbindungen der Formel III,

bei welchen

R_2 = CH_3 oder C_6H_5

R_3 = H oder (C_1-C_4)-Alkyl

R_4-R_7 = unabhängig voneinander H, CH_3 , Cl

5 mit Ausnahme des Falles R_2 = C_6H_5

R_3 = CH_3

R_4-R_7 = H.

Die neuen Verbindungen werden in gleicher Weise verwendet

10 wie die bekannten Verbindungen dieser Substanzklasse.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele
weiter erläutert.

15 Beispiel 1

Zu einer Aufschämmung von 332 g (2,2 mol) 2-N-Acetylamino-phenol in 4 l Toluol und 460 g (4,55 mol) Triäthylamin tropft man unter N_2 innerhalb 10 min. 200 ml (2,2 mol)

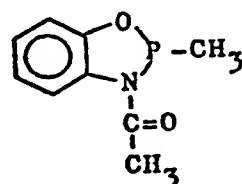
20 Methylidichlorphosphan. Dabei erwärmt sich die Reaktionslösung auf ca. $50^\circ C$. Nach beendeter Zugabe hält man 30 min. bei $90^\circ C$, kühlt ab und saugt das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid mit einer Drucknutsche unter N_2 ab. Das Filtrat wird bei $40^\circ C/12$ torr eingedampft, anhaftende

25 Lösungsmittelreste bei $30^\circ C/0,1$ torr entfernt und zur Kristallisation angerieben. Ausb. 424 g (98,8 % d.Th.) 3-Acetyl-2-methyl-1,3,2-benzoxazaphospholan vom Fp. 43 - $46^\circ C$.

30 Ber. C 55,39 %; H 5,16 %; N 7,18 %; P 15,87 %

Gef. C 55,10 %; H 5,30 %; N 7,40 %; P 15,80 %

$C_9H_{10}NO_2P$ (195,2)



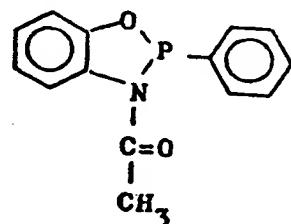
- 9 -

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 332 g (2,2 mol) 2-N-Acetylaminophenol mit 394 g (2,2 mol) Phenylchlorophosphoran und 460 g (4,55 mol) Triäthylamin in Toluol umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. an 3-Acetyl-2-phenyl-1,3,2-benzoxazaphospholan: 563 g (99,6 % d.Th.) vom Fp. 73 - 75°C.

Ber. C 65,37 %; H 4,70 %; N 5,45 %; P 12,04 %
10 Gef. C 64,70 %; H 4,80 %; N 5,50 %; P 11,70 %

C₁₄H₁₂N₂P (257,2)



15

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 2

Zu 119,3 g (0,79 mol) N-Acetylaminophenol in 1.000 ml Toluol tropft man schnell unter N₂ 200,0 g (0,79 mol) Phenylphosphnigsäure-bis-diäthylamid. Man erhitzt zum Rückfluß bis kein Diäthylamin mehr entweicht (6 h) und entfernt das Lösungsmittel bei 50°C/15 torr. Der harzige Rückstand wird in 300 ml Äther aufgenommen, zur Kristallisation angerieben und 1 h bei 0°C belassen. Absaugen liefert 106,0 g (52 % d.Th.) 3-Acetyl-2-phenyl-1,3,2-benzoxazaphospholan vom Fp. 73 - 74°C.

Beispiel 3

30 Zu einer Aufschämmung von 98,5 g (0,55 mol) 5-N-Acetylaminoo-4-hydroxy-1,2-xylol in 1 l Toluol und 115 g (1.14 mol) Triäthylamin tropft man unter N₂ innerhalb 10 min. 50 ml (0,55 mol) Methyldichlorophosphoran. Nach beendeter Zugabe hält man 15 min. bei 90°C, kühlt ab und saugt das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid ab. Das Filtrat wird bei 40°C/12 torr eingedampft, anhaftende Lösungsmittelreste bei 30°C/0,1 torr entfernt und zur Kristallisation ausgerieben. Ausb. 119 g (97,1 % d.Th.) 3-Acetyl-2-methyl-5,6-

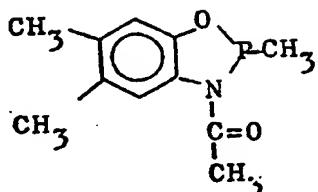
- 10 -

dimethyl-1.3.2-benzoxazaphospholan vom Fp. 102 - 103°C.

Ber. C 59,19 %; H 6,32 %; N 6,28 %; P 13,88 %
 Gef. C 60,50 %; H 6,70 %; N 6,20 %; P 13,30 %

5

$C_{11}H_{14}NO_2P$ (223,2)



10

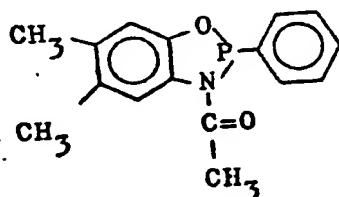
Beispiel 4

Analog Beispiel 3 werden 98,5 g (0,55 mol) 5-N-Acetylami-
 no-4-hydroxy-1.2-xylool mit 98,5 g (0,55 mol) Phenyldichlor-
 15 phosphan und 115 g (1,14 mol) Triäthylamin in Toluol
 umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. an 3-Acetyl-2-phenyl-
 5,6-dimethyl-1.3.2-benzoxazaphospholan: 153 g (97,5 %
 d.Th.) vom Fp. 73°C.

20 Ber. C 67,36 %; H 5,65 %; N 4,91 %; P 10,86 %
 Gef. C 67,40 %; H 5,80 %; N 5,10 %; P 10,60 %.

25

$C_{16}H_{16}NO_2P$ (285,3)

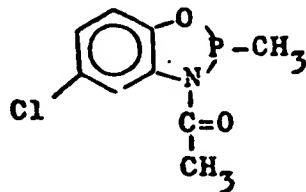


Beispiel 5

30 Analog Beispiel 3 werden 102,0 g (0,55 mol) 2-N-Acetylami-
 no-4-chlor-phenol mit 50 ml (0,55 mol) Methyldichlorphos-
 phan und 115 g (1,14 mol) Triäthylamin in Toluol umgesetzt
 und aufgearbeitet. Ausb. an 3-Acetyl-2-methyl-3-chlor-
 1.3.2-benzoxazaphospholan: 125 g (98,9 % d.Th.) vom Fp. 49
 35 - 51°C.

Ber. C 47,08 %; H 3,95 %; N 6,10 %; P 13,49 %
 Gef. C 47,00 %; H 4,20 %; N 6,30 %; P 13,10 %.

- 11 -

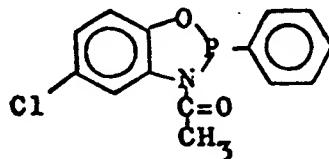
 $C_9H_9ClNO_2P$ (229,6)

5

Beispiel 6

Analog Beispiel 5 werden 102,0 g (0,55 mol) 2-N-Acetylamino-4-chlor-phenol mit 98,5 g (0,55 mol) Phenyldichlorphosphoran und 115 g (1,14 mol) Triäthylamin in Toluol umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. an 3-Acetyl-2-phenyl-5-chlor-1,3,2-benzoxazaphospholan: 154 g (96 % d.Th.) vom Fp. 56 - 58°C.

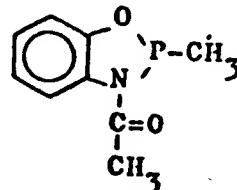
15 Bér. C 57,65 %; H 3,80 %; N 4,80 %; P 10,62 %
Gef. C 57,60 %; H 4,00 %; N 4,90 %; P 10,30 %.

 $C_{14}H_{11}ClNO_2P$ (219,7)

20

Beispiel 7

In eine Aufschämmung von 85,7 g (0,55 mol) 2-N-Acetylaminophenol in 1 l Toluol werden bei 0°C 36 g (0,16 mol) 25 Methylamin eingeleitet. Dann tropft man unter N_2 50 ml (0,55 mol) Methyldichlorphosphoran bei 0°C unter Außenkühlung zu. Anschließend wird noch 1 h bei 100°C gehalten, abgekühlt und abgesaugt. Das Filtrat liefert nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C/12 torr 105 g (97,9 % d.Th.) 30 3-Acetyl-2-methyl-1,3,2-benzoxazaphospholan.

35 Beispiel 8

Zu einer Lösung von 36,3 g (0,22 mol) 2-N-Propionylamino-phenol in 500 ml Toluol und 46 g (0,45 mol) Triäthylamin

- 12 -

tropft man unter N_2 20 ml (0,22 mol) Methyldichlorphosphoran. Nach beendeter Zugabe hält man 15 min. bei $90^\circ C$, kühlt ab und saugt das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid ab.

5

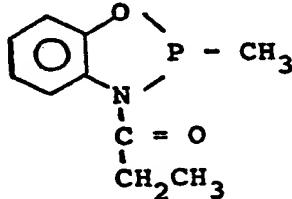
Das Filtrat wird bei $40^\circ C/12$ torr eingedampft und anhaftende Lösungsmittelreste bei $30^\circ C/0,1$ torr entfernt. Es verbleiben 45,6 g (99 % d.Th.) 3-Propionyl-2-methyl-1.3.2-benzoxazaphospholan als farbloses Öl.

10

Ber. C 57,42 %; H 5,78 %; N 6,70 %; P 14,81 %
Gef. C 57,40 %; H 5,70 %; N 6,80 %; P 13,60 %

15

$C_{10}H_{12}NO_2P$ (209,2)



Beispiel 9

20

Analog Beispiel 8 werden 151 g (1,1 mol) 2-N-Formylamino-phenol mit 100 ml (1,1 mol) Methyldichlorphosphoran und 230 g (2,28 mol) Triäthylamin in Toluol umgesetzt und aufgearbeitet.

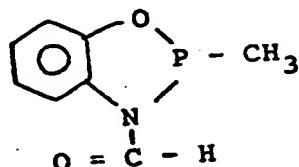
25

Ausbeute an 3-Formyl-2-methyl-1.3.2-benzoxazaphospholan 195,5 g (98,2 % d.Th.) als hellgebles Öl.

Ber. C 53,5 %; H 4,45 %; N 7,75 %; P 17,1 %
Gef. C 52,2 %; H 4,3 %; N 7,8 %; P 16,1 %

30

$C_8H_8NO_2P$ (181,1)



Beispiel 10

Analog Beispiel 8 werden 151 g (1,1 mol) 2-N-Formylamino-phenol mit 148 ml (1,1 mol) Phenyldichlorphosphoran und 230 g

- 13 -

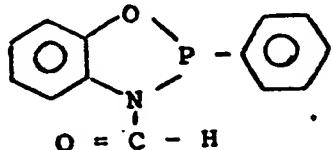
(2,28 mol) Triäthylamin in Toluol umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute an 3-Formyl-2-phenyl-1,3,2-benzoxazaphospholan
259 g (97,0 % d.Th.) als hellgelbes Öl.

5

Ber. C 64,20 %; H 4,14 %; N 5,76 %; P 12,74 %
Gef. C 63,9 %; H 4,4 %; N 6,0 %; P 11,5 %

$C_{13}H_{10}NO_2P$ (243,2)



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1,3,2-benzoxazaphospholanen, ausgehend von
 5 Dichlorphosphanen, 2-N-Acylaminophenolen und chlorwasserstoffbindenden organischen Stickstoffbasen in einem inerten Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man
 10 Dichlorphosphoran, 2-N-Acylaminophenole und chlorwasserstoffbindende organische Stickstoffbasen im Molverhältnis etwa 1:1:2 in einem inerten Lösungsmittel ohne Isolierung einer Zwischenstufe im Einstufenverfahren umsetzt.

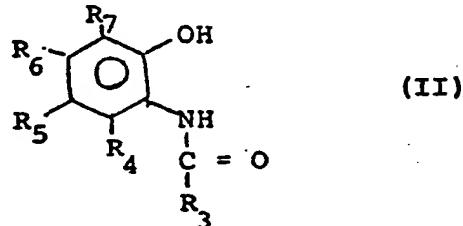
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 15 man als Dichlorphosphane Verbindungen der Formel I



20 in welcher
 $\text{R}_2 = (\text{C}_1\text{-C}_{12})$ -, vorz. $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl, ggf. substituiert durch Cl und/oder Br,
 Cyclopentyl, Cyclohexyl) ggf. subst. durch Cl, Br,
 25 Phenyl, Naphthyl) $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkyl und/oder
) $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ -Alkoxy

verwendet.

30 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als 2-N-Acylaminophenole Verbindungen der Formel II



worin $R_3 = H$

(C_1-C_{12}) -, vorz. (C_1-C_4) -Alkyl, ggf. subst. durch Cl und/oder Br,

Cyclopentyl, Cyclohexyl) ggf. subst. durch Cl, Br,
Phenyl, Naphthyl, ...) (5-10)

$R_4 - R_7$ = unabhängig voneinander H,

(C₁-C₄)-Alkyl,

(C₁-C₁₁)-Alkoxy,

Cl, Br

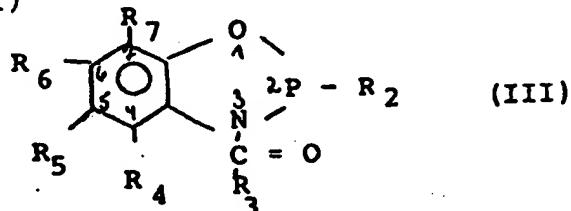
verwendet.

15 4. Verfahren nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß man als chlorwasserstoffbindende organische Stickstoffbasen primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine mit 1 bis 12 C-Atomen im Molekül verwendet.

20 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, daß man als inerte Lösungsmittel aliphatische
und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 8
C-Atomen, Chlorkohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 C-Atomen
und/oder aliphatische Äther mit 4 bis 6 C-Atomen verwen-
det.
25

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von etwa -50 bis +150°C, vorzugsweise von etwa +20 bis +90°C durchführt.

7. 3-Acyl-2-alkyl- und 3-Acyl-2-aryl-1,3,2-benzoxazaphospholane der Formel (III)



worin R_2-R_7 die bei den Formeln I und II genannte Bedeutung besitzen, mit Ausnahme der Fälle

a) $R_2 = C_2H_5$ und $R_2 = C_6H_5$
 $R_3 = CH_3$ $R_3 = CH_3$
5 $R_4-R_7 = H$ $R_4-R_7 = H.$

8. Verbindungen nach Anspruch 7, bei denen in Formel III

10 $R_2 = CH_3$ oder C_6H_5
 $R_3 = H$ oder (C_1-C_4) -Alkyl
 $R_4-R_7 =$ unabhängig voneinander H , CH_3 , Cl
mit Ausnahme des Falles $R_2 = C_6H_5$,
 $R_3 = CH_3$,
 $R_4-R_7 = H.$



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>Chemicals Abstracts, Band 79, Nr. 11, 1973 COLUMBUS, OHIO, USA</p> <p>M.A. PUDOVIK et al. "N-Acylated oxazaphospholanes and phosphorinanes" Seite 441, Spalte 1, Abstract Nr. 66261y & Zh. Obshch. Khim. Band 43, Nr. 3, 1973, Seite 679 (Russ)</p> <p>---</p>	1-6	C 07 F 9/65
A	<u>SU - A - 447 408</u>	---	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.)
D	<p>Chemical Abstracts, Band 81, Nr. 11, 1974 COLUMBUS, OHIO, USA</p> <p>M.A. PUDOVIK et al. "Synthesis of N-acetylated 1,3,2-oxaazaphospholanes" Seite 484, Spalte 1, Abstract Nr. 63723f & Zh. Obshch. Khim. Band 44, Nr. 5, 1974, Seiten 1020-4 (Russ)</p> <p>---</p>	7-8	C 07 F 9/65
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichttechnische Offenberung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>G: Mitglied der gleichen Patentfamilie - übereinstimmendes Dokument</p>
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Berlin	Abschlußdatum der Recherche 03-08-1979	Prüfer KAPTEYN	